

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. März 2004 (18.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/022625 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/83, C09D 183/04
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008784
- (22) Internationales Anmeldedatum:
7. August 2003 (07.08.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 37 270.5 14. August 2002 (14.08.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE GMBH [DE/DE]; Zielstattstrasse 20, 81379 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STANJEK, Volker [DE/DE]; Hofbrunnstrasse 21, 81479 München (DE). JUNG-ROSSETI, Silva [DE/DE]; Jutastasse 18, 80636 München (DE). SCHAUER, Felicitas [DE/DE]; Glonnerstrasse 2A, 85667 Oberpfaffenhofen (DE).
- (54) Title: SILANE-CROSSLINKABLE COATING FORMULATIONS
- (54) Bezeichnung: SILANVERNETZBARE BESCHICHTUNGSFORMULIERUNGEN
- (57) Abstract: The invention relates to coating formulations (B) which can be hardened to form coatings having a pencil hardness according to ISO 15184 of at least HB. Said formulations contain prepolymers (A) having alkoxy silane functions of general formula (6) $-X-CH_2-Si(OR)3-xR'_x$, wherein R represents hydrogen, an alkyl, cycloalkyl or aryl radical respectively having between 1 and 6 atoms, and the carbon chain can be broken by non-adjacent oxygen, sulphur or NR" groups; R' represents an alkyl, cycloalkyl, aryl or arylalkyl radical respectively having between 1 and 12 C atoms, and the carbon chain can be broken by non-adjacent oxygen, sulphur or NR" groups; R" represents hydrogen, an alkyl, cycloalkyl, aryl, aminoalkyl, or aspartate acid ester radical; X represents oxygen, sulphur or a group of general formula (20) $-O-CO-NR''-$; and x represents 0 or 1.
- (57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind Beschichtungsformulierungen (B), die zu Beschichtungen mit einer Bleistiftstärke nach ISO 15184 von mindestens HB aushärtbar sind, welche Prepolymere (A) enthalten, welche über Alkoxy silanfunktionen der allgemeinen Formel (6) $-X-CH_2-Si(OR)3-xR'_x$ (6) verfügen, in der R Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest mit jeweils 1 bis 6 C-Atomen, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel- oder NR"-Gruppen unterbrochen sein kann, R' Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Arylalkylrest mit jeweils 1 bis 12 C-Atomen, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel- oder NR"-Gruppen unterbrochen sein kann, R" Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aminoalkyl oder Aspartatsäureesterrest, X Sauerstoff, Schwefel oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (20) und $-O-CO-NR''-$ (20) x 0 oder 1 bedeuten.
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Silanvernetzbare Beschichtungsformulierungen

Die Erfindung betrifft silanvernetzbare Beschichtungsformulierungen mit guten Härtungseigenschaften.

5

Derzeit besteht ein großer Bedarf an kratzfesten Beschichtungen für die verschiedensten Anwendungen. Zu nennen wären hier vor allem kratzfeste Decklacke für Kraftfahrzeuge. Hier muß noch zwischen OEM- und Reparaturlacken differenziert werden. Diese unterscheiden sich vor allem in ihrer Prozeßtemperatur: Während OEM-Lacke in der Regel bei 130 - 140 °C eingebrannt werden, müssen sich Reparaturlacke bei höchstens 80 °C - noch optimaler wären 50 °C oder sogar Umgebungstemperatur - verarbeiten lassen.

15

Bei den derzeitigen kommerziellen Beschichtungen für OEM- und Reparaturlackierungen handelt es sich in der großen Mehrzahl um Systeme, die aus - z.T. geschützten - Isocyanatoligomeren und hydroxyfunktionellen Polymeren bestehen. Diese verfügen jedoch noch über eine große Anzahl verschiedener Nachteile.

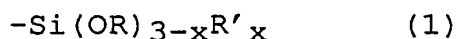
So ist zum einen die erreichbare Kratzfestigkeit noch nicht hinreichend, so daß es z.B. in der Waschstraße durch Partikel im Waschwasser zu einer merklichen Verkratzung des Lackes kommt. Auf die Dauer wird dadurch der Glanz des Lackes nachhaltig geschädigt. Hier wären Formulierungen wünschenswert, mit denen sich höhere Lackhärten erreichen lassen.

Ein weiterer Nachteil herkömmlicher Automobildecklacke liegt in der Tatsache, daß es sich um lösungsmittelbasierende Systeme handelt, deren Feststoffanteil sich z.T. sogar unter 60 % bewegt. Auf Grund der hohen Molmassen der unvernetzten Präpolymere und den entsprechend hohen Viskositäten und /oder Glaspunkten derselben ist ein Verzicht auf ein Lösungsmittel dabei kaum möglich.

Schließlich besitzen isocyanatbasierende Systeme den entscheidenden Nachteil, daß die isocyanathaltigen Komponenten toxikologisch nicht unbedenklich sind und zudem über eine starke sensibilisierende Wirkung verfügen. Daher müssen bei ihrem Einsatz umfangreiche Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden, um eine Inhalation von Dämpfen oder Aerosolen sowie einen Hautkontakt zu vermeiden. Dies ist vor allem bei Reparaturlack-Anwendungen sehr aufwendig. Der Ersatz von isocyanatbasierenden Lacken durch ein toxikologisch unbedenklicheres System ist in jedem Fall wünschenswert.

Allerdings beschränken sich die potentiellen Anwendungen von kratzfesten Beschichtungen nicht auf Klarlacke für Kraftfahrzeuge, sondern auch in vielen weiteren Bereichen, besonders für die Kratzfestausrüstung von Kunststoffen, insbesondere für transparente Kunststoffe wie entsprechende Polymethacrylate oder Polycarbonate, besteht ein hoher Bedarf an Beschichtungen mit einer überlegenen Kratzfestigkeit.

Auf Grund dieser Nachteile der derzeit kommerziell verfügbaren herkömmlichen isocyanatbasierenden Lacke wird intensiv nach neuen Beschichtungssystemen gesucht, die die oben genannten Nachteile nicht mehr aufweisen. Bei einem vielversprechenden Ansatz wird dabei von organischen Oligomeren oder Polymeren ausgegangen, die über hydrolysierbare Silylgruppen der allgemeinen Formel (1) verfügen.



mit:

R = Alkyl- oder Acylrest

R' = Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest,

x = 0 oder 1.

Diese Silylgruppen können in Gegenwart von Wasser - z.B. aus der Luftfeuchtigkeit - unter Ausbildung von Si-OH-Funktionen hydrolysieren und anschließend unter Ausbildung von Si-O-Si-Brücken kondensieren, wodurch die Beschichtung aushärtet. Die Silylgruppen sind dabei in terminaler oder lateraler Position an der ansonsten organischen Hauptkette des Oligomeren oder Polymeren gebunden, wobei die Bindung über eine hydrolysestabile Si-C-Bindung erfolgt.

- 10 Polymere oder Oligomere, die über Gruppen der allgemeinen Formel (1) zu dreidimensionalen Netzwerken vernetzen können, werden im folgenden auch als Prepolymere bezeichnet.

15 In den letzten Jahren wurden auf Basis derartiger Prepolymere verschiedene Beschichtungen entwickelt, die sich neben einer hohen Härte vor allem auch durch eine hervorragende Chemikalien- und Witterungsbeständigkeit auszeichnen.

Bei den hydrolysierbaren Silangruppen der entsprechenden Prepolymere handelt es sich meist um Trimethoxysilylgruppen oder um Alkyldimethoxysilylgruppen (allgemeine Formel 1: R = Methyl, x = 0 oder 1). Zur Herstellung der mit diesen Silaneinheiten versehenen Prepolymere können verschiedene Wege beschritten werden.

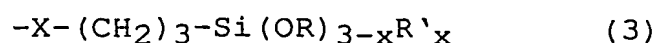
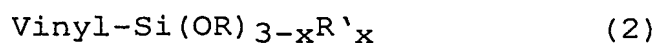
25 So werden u.a. in EP-A-44 049, in EP-A-267 698, in EP-A-549 643 oder in US-A-4,043,953 Beschichtungsformulierungen beschrieben, die Prepolymere enthalten, welche über seitenkettenständige Silangruppen verfügen. Diese Prepolymere werden hergestellt, indem ethylenisch ungesättigte Alkoxysilane mit anderen ungesättigten Verbindungen copolymerisiert werden. Bevorzugt werden dabei Silane enthaltend (Meth-)Acrylgruppen mit anderen (Meth-)Acrylaten zu alkoxysilanfunktionellen Polymethacrylaten copolymerisiert. Selbstverständlich können dabei auch weitere ungesättigte Verbindungen wie z.B. Styrol mit einpolymerisiert

werden. Nachteilig an diesem Verfahren sind u.a. die hohen Molmassen, die dabei erhalten werden, so daß sich die entsprechenden Polymere nur als Lösung handhaben lassen.

5 In EP-A-1 123 951 werden Beschichtungen beschrieben, die neben den oben beschriebenen alkoxysilanfunktionellen Polymethacrylaten sowie weiteren Lackbestandteilen auch noch silanterminierte Prepolymere enthalten, die aus einem Polyol oder Alkohol mit mindestens 2 OH-Funktionen und einem
10 isocyanatfunktionellen Alkoxysilan hergestellt worden sind. Allerdings sind auch die in diesem Patent hergestellten Lacke nicht lösungsmittelfrei.

In EP-A-571 073 werden silanvernetzende Beschichtungen
15 beschrieben, bei denen die silanterminierten Prepolymere durch eine Reaktion aus Isocyanaten mit tertiären Isocyanatgruppen und aminofunktionellen Silanen erhalten werden. Nachteilig dabei ist u.a. die schlechte Zugänglichkeit der tertiären Isocyanate.

20 Alle diese Versuche zur Herstellung von Beschichtungen mit hoher Härte, die zur Herstellung von Kratzfestbeschichtungen geeignet sind und über eine Kondensation von Alkoxysilylgruppen vernetzen, haben zudem ausnahmslos noch einen weiteren
25 entscheidenden Nachteil. So wird bei der Herstellung der silanfunktionellen Polymere oder Oligomeren ausschließlich von Vinylsilanen der allgemeinen Formel (2) oder aber von Silanen enthaltend Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel (3), die zwischen einem Heteroatom und der Silylgruppe über mit einen
30 Propylspacer verfügen, ausgegangen.



35 mit:

R = Methylrest,
R' = Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest,
X = Sauerstoff, Schwefel oder eine Gruppe der Formel NR'',
R'' = Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl, Aryl-, Aminoalkyl- oder
5 Aspartatesterrest,
x = 0 oder 1

Die dabei erhaltenen silanfunktionelle Prepolymere verfügen jedoch nur über eine mäßige Reaktivität. Um mit diesen
10 Komponenten eine hinreichende Härtungsgeschwindigkeit auch bei moderaten Temperaturen von maximal 80 °C zu erreichen, ist der Zusatz von schwermetallhaltigen Katalysatoren - meist organischen Zinnverbindungen - unerlässlich. Selbst bei höheren Einbrenntemperaturen von 130-150 °C kann oft nicht auf
15 schwermetallhaltige Katalysatoren verzichtet werden.

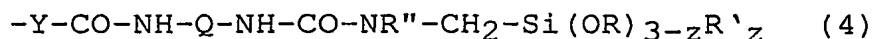
Die Vermeidung von schwermetallhaltigen Katalysatoren - oder zumindest eine deutliche Reduzierung der einzusetzenden Katalysatormenge - wäre zum einen unter toxikologischen
20 Gesichtspunkten wünschenswert, zum anderen kann der Katalysator auch die Lagerstabilität der Lackformulierung als auch die Beständigkeit des ausgehärteten Lackes herabsetzen. Aus denselben Gründen ist eine Katalyse der Lackhärtung durch starke organische Basen wie 1,4-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
25 (DBU) ebenfalls von Nachteil.

Zudem lassen sich mit den mäßig reaktiven Silanen entsprechend der allgemeinen Formeln (2) oder (3) lediglich methoxyvernetzende Prepolymere herstellen, d.h. Prepolymere,
30 die bei ihrer Aushärtung Methanol freisetzen. Ethoxyvernetzende Systeme, die bei Ihrer Härtung das toxikologisch unbedenklichere Ethanol freisetzen, sind nicht möglich, da Verbindungen entsprechend der allgemeinen Formeln (2) oder (3) mit R = Ethyl auch in Gegenwart hoher

Katalysatorkonzentrationen nicht über hinreichende Reaktivitäten verfügen würden.

In WO 92/20463 wird vorgeschlagen, den Härtungskatalysator nicht dem Decklack mit den darin enthaltenen silanfunktionellen Prepolymeren zuzusetzen, sondern einem Basislack. In einer Zweischichtlackierung wird dabei zunächst der katalysatorhaltige Basislack aufgetragen, der anschließend mit dem Decklack überzogen wird. Beide Lackschichten werden dabei gemeinsam getrocknet bzw. gehärtet, wobei der Katalysator aus dem Basislack in die Decklackschicht diffundiert. Auf diese Weise kann zwar das Problem der mäßigen Lagerstabilität einer einkomponentigen Decklacklösung gelöst werden, ein Verzicht auf schwermetallhaltige Katalysatoren oder eine Reduzierung der Katalysatormenge kann so jedoch nicht erreicht werden.

In DE-A-21 55 258 werden silanterminierte Prepolymere beschrieben, die über vernetzbare Endgruppen der allgemeinen Formel (4) verfügen



mit :

- Q = Alkylen-, Cycloalkylen-, Arylen- oder Alkylarylenrest,
R = Alkylrest, bevorzugt Methyl- oder Ethylrest,
R' = Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest,
R'' = Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aminoalkylrest,
Y = Sauerstoff oder eine Gruppe der Formel NR''
x = 0 oder 1

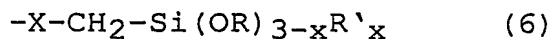
Diese Prepolymere zeichnen sich durch eine sehr hohe Reaktivität der Alkoxysilylgruppen aus, so daß diese Prepolymere auch in der Abwesenheit von schwermetallhaltigen Katalysatoren an der Luft aushärten. Auch ethoxyvernetzende

Prepolymere mit derartigen Endgruppen werden beschrieben. Jedoch sind die in DE-A-21 55 258 beschriebenen Prepolymere lediglich zur Herstellung von elastischen, nicht jedoch zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen geeignet. So ist bei diesen Materialien jede vernetzungsfähige Silylgruppe entweder über zwei Harnstoffeinheiten oder aber über eine Harnstoffeinheit und eine Urethaneinheit an das Prepolymer gebunden. Harnstoffeinheiten und - wenngleich in geringerem Ausmaß - auch Urethaneinheiten erhöhen jedoch auf Grund ihrer Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen die Viskosität sowie auch den Glaspunkt der entsprechenden Polymere. Somit können Prepolymere mit vernetzbaren Endgruppen der allgemeinen Formel (4) entweder nur eine geringe Dichte an vernetzbaren Alkoxysilylgruppen besitzen, oder sie sind auf Grund ihrer hohen Dichte an Harnstoff- und Urethangruppen glasartig fest und nur in stark verdünnter Lösung zu handhaben. Dementsprechend besitzen sämtliche in De-A-21 55 258 beschriebenen Prepolymere mit Endgruppen der allgemeinen Formel (4) entweder nur einen sehr geringen Anteil an Alkoxysilylgruppen von weniger als 3 Gew.-%, oder sie werden nur in starker Verdünnung als 30 %-ige toluolische Lösung hergestellt und verwendet. Zur Herstellung von hochvernetzten und damit kratzfesten Beschichtungen aus lösungsmittelarmen Lackformulierungen sind diese Prepolymere ungeeignet.

Zudem verfügen die in DE-A-21 55 258 beschriebenen Verbindungen mit vernetzbaren Endgruppen der allgemeinen Formel (4) über erhebliche Stabilitätsprobleme. So ist die Reaktivität dieser Alkoxysilylgruppen zwar hoch, aber weder kontrollierbar noch modulierbar. Dementsprechend sind diese Verbindungen nur unter großen Problemen und auch nur in alkohol- und säureanhydridhaltigen Lösungen lagerstabil und an der Luft handhabbar. Entsprechend problematisch gestaltet sich ihre weitere Verarbeitung.

Aufgabe der Erfindung war daher die Bereitstellung einer harten Beschichtung mit guter Kratzfestigkeit, die sich aus alkoxy-silanfunktionellen Prepolymeren herstellen läßt und die Beschränkungen entsprechend des Standes der Technik nicht aufweist.

Gegenstand der Erfindung sind Beschichtungsformulierungen (B), die zu Beschichtungen mit einer Bleistifthärte nach ISO 15184 von mindestens HB aushärtbar sind, welche Prepolymere (A) enthalten, welche über Alkoxy-silanfunktionen der allgemeinen Formel (6)



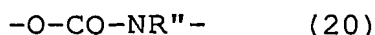
verfügen, in der

R Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest mit jeweils 1 bis 6 C-Atomen, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel- oder NR"-Gruppen unterbrochen sein kann,

R' Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Arylalkylrest mit jeweils 1 bis 12 C-Atomen, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel- oder NR"-Gruppen unterbrochen sein kann,

R" Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aminoalkyl oder Aspartatsäureesterrest,

X Sauerstoff, Schwefel oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (20) und

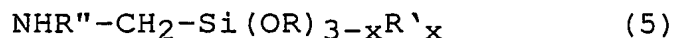


x 0 oder 1 bedeuten.

Die härtbaren Beschichtungsformulierungen (B) können lösungsmittelarm- oder lösungsmittelfrei eingesetzt werden. Sie

können hochreaktiv eingestellt werden und härten zu einer kratzfesten Beschichtung aus, die eine Bleistifthärte nach ISO 15184 von mindestens HB aufweist.

- 5 Insbesondere wird bei der Herstellung der Prepolymere (A) nicht von Aminosilanen der allgemeinen Formel (5)



- 10 ausgegangen, wobei R, R', R'' und x die bei der allgemeinen Formel (6) beschriebenen Bedeutungen aufweisen. Bei wirtschaftlich interessanten Anwendungen würden diese Aminosilane stets durch eine Reaktion mit Isocyanatgruppen unter Ausbildung einer Harnstoffeinheit an das Prepolymer
15 gebunden werden.

Der Erfindung liegt zum einen die folgende, überraschende Entdeckung zugrunde: So wurde gefunden, daß Prepolymere (A) mit Alkoxysilylgruppen der allgemeinen Formel (1), welche über
20 einen Methylspacer an ein Heteroatom gebunden sind, über extrem hohe Reaktivitäten gegenüber Feuchtigkeit verfügen können. Überraschenderweise treten diese hohen Reaktivitäten jedoch nur dann auf, wenn saure oder basische Verbindungen - wie z.B. Aminosilane der allgemeinen Formel (5) - auch nur in Spuren
25 zugegen sind. Eine extrem hohe Reaktivität der Prepolymere (A) ist bei der Aushärtung der prepolymerhaltigen Beschichtungen zwar durchaus vorteilhaft, die Handhabbarkeit dieser hochreaktiven Mischungen ist jedoch äußerst problematisch. In Abwesenheit von jeglichen Säuren oder Basen sind die
30 Prepolymere (A) jedoch kaum noch reaktiv und lassen sich somit problemlos handhaben und lagern. Dies läßt auch eine gute Modulier- bzw. Steuerbarkeit der Reaktivität von den Prepolymeren (A) durch die Zugabe geeigneter - z.B. schwach basischer oder saurer - Katalysatoren zu.

Zum anderen liegt dieser Erfindung eine weitere, ebenfalls überraschende Entdeckung zugrunde: So lassen sich lösungsmittelfreie bzw. lösungsmittelarme

Beschichtungsformulierungen (B) mit Mischungen von Prepolymeren (A) mit einer sehr hohen Dichte an Alkoxysilylgruppen der allgemeinen Formel (1), welche über einen Methylspacer an ein Heteroatom gebunden sind, auch mit niedrigen Viskositäten erzeugen, wenn es sich bei dem Heteroatom nicht um ein Stickstoffatom handelt, das Teil einer Harnstoffgruppe ist.

Durch die niedrige Viskosität lassen sich diese Prepolymere (A) gut in lösungsmittelarmen oder sogar in lösungsmittelfreien Beschichtungssystemen verwenden. Derartige

Beschichtungsformulierungen (B) mit Mischungen von Prepolymeren (A) mit einer hohen Dichte an Alkoxysilylgruppen der allgemeinen Formel (1) bilden bei ihrer Aushärtung Netzwerke mit einer hohen Netzwerkdichte, so daß sehr harte Materialien entstehen, die für kratzfeste Beschichtungen in hohem Maße geeignet sind.

Bei der Gruppe R handelt es sich bevorzugt um Methyl- oder Ethylreste. Bei der Gruppe R' handelt es sich bevorzugt um einen Methyl-, Ethyl- oder Phenylrest. Bei der Gruppe X handelt es sich bevorzugt um Sauerstoff oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (20). R'' weist vorzugsweise 1 bis 12 C-Atome auf. Bei R'' handelt es sich bevorzugt um Wasserstoff.

Die Hauptketten der alkokysilanterminierten Polymere (A) können verzweigt oder unverzweigt sein. Die mittleren Kettenlängen können beliebig entsprechend der jeweils gewünschten

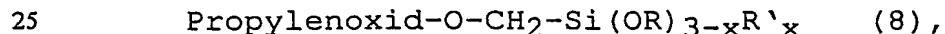
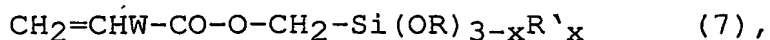
Eigenschaften sowohl der unvernetzten Mischung als auch der ausgehärteten Beschichtung angepaßt werden. Sie können aus unterschiedlichen Bausteinen aufgebaut sein. So kann es sich beispielsweise um Polyether, Polyester, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyacrylate und -methacrylate, Polycarbonate, Polystyrole, Polysiloxane, Polysiloxan-Urea/Urethan-Copolymere,

Polyamide, Polyvinylester, Polyvinylhydroxide oder Polyolefine wie z.B. Polyethylen, Polybutadien, Ethylen-Olefinopolymere oder Styrol-Butadienopolymere handeln. Selbstverständlich können auch beliebige Mischungen oder Kombinationen aus
5 Polymeren mit verschiedenen Hauptketten eingesetzt werden. Ebenso können auch beliebige monomere oder oligomere Moleküle mit einer oder mehreren Alkoxysilanfunktionen der allgemeinen Formel (6) als Prepolymere (A) verwendet werden. Auch hier sind beliebige Mischungen möglich.

10

Die Alkoxysilangruppen der allgemeinen Formel (6) können sich dabei terminal an den Kettenenden der verzweigten oder unverzweigten Hauptketten der Prepolymere (A) befinden. Dabei können sämtliche oder auch nur ein Teil der Kettenenden mit
15 Alkoxysilangruppen der allgemeinen Formel (6) versehen sein. Des weiteren können sich die Alkoxysilangruppen der allgemeinen Formel (6) aber auch lateral an den Seiten der verzweigten oder unverzweigten Hauptketten der Prepolymere (A) befinden.

20 Bei einer bevorzugten Ausführung der Erfindung werden die silanfunktionellen Prepolymere (A) hergestellt unter Einsatz von Silanen der allgemeinen Formeln (7) und (8):



wobei W für eine CH₃-Gruppe oder Wasserstoff steht und Ausgegangen, wobei R, R' und x die bei der allgemeinen Formel (6) beschriebenen Bedeutungen aufweisen.

30

Aus dem Silan der allgemeinen Formel (7) lassen sich Prepolymere (A) mit lateralen Alkoxysilangruppen der allgemeinen Formel (6) durch eine Copolymerisation mit anderen ungesättigten Verbindungen, wie z.B. Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern oder Styrol, herstellen.
35

Aus dem Silan der allgemeinen Formel (8) lassen sich Prepolymere (A) mit lateralen Alkoxysilangruppen der allgemeinen Formel (6) durch eine Copolymerisation mit anderen Epoxiden, wie z.B. Etylenoxid oder Propylenoxid herstellen. Aus demselben Silan lassen sich Prepolymere mit terminalen Alkoxysilangruppen der allgemeinen Formel (6) herstellen, indem man dieses Silan mit Polyolen mit terminalen OH-Gruppen oder mit monomeren Alkoholen - bevorzugt mit mindestens zwei OH-Gruppen - umsetzt.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung werden die silanfunktionellen Prepolymere (A) hergestellt unter Einsatz von Silanen (A1) der allgemeinen Formel (9):



wobei R, R' und x die bei der allgemeinen Formel (6) beschriebenen Bedeutungen aufweisen.

Das Isocyanatosilan (A1) wird mit einem OH-funktionellen Prepolymer (A2) umgesetzt. Hinsichtlich der Kettenlänge und des Verzweigungsgrades der OH-funktionellen Prepolymere (A2) gibt es keinerlei Beschränkungen.

Handelt es sich bei dem OH-funktionellen Prepolymer (A2) um eine polymere oder oligomere Verbindung mit lateralen OH-Funktionen, so werden Prepolymere (A) mit seitenkettenständigen Alkoxysilangruppen der allgemeinen Formel (6) erhalten. Handelt es sich bei dem OH-funktionellen Prepolymer (A2) hingegen um eine polymere oder oligomere Verbindung mit terminalen OH-Funktionen, so werden Prepolymere (A) erhalten, die mit Alkoxysilangruppen der allgemeinen Formel (6) terminiert sind. Ebenso können bei der Synthese der Prepolymere (A) neben dem Silan (A1) auch beliebige Mischungen von OH-funktionellen

Prepolymeren (A2) und/oder monomeren Alkoholen eingesetzt werden.

Ist die eingesetzte molare Menge des Silans (A1) dabei kleiner oder aber genauso groß wie die molare Anzahl der OH-Terminierungen des Prepolymeren (A2), so werden NCO-freie Prepolymere (A) erhalten.

Ist das OH-funktionelle Prepolymer (A2) aus einem oder mehreren Polyolen (A21) - bevorzugt mit mindestens zwei OH-Funktionen - sowie Di- und/oder Polyisocyanaten (A22) aufgebaut, so ist es nicht unbedingt erforderlich, daß aus diesen Bausteinen (A21, A22) zunächst das OH-funktionelle Prepolymer (A2) hergestellt wird, welches anschließend mit dem Silan (A1) zum fertigen Prepolymer (A) umgesetzt wird. So ist hier auch eine Umkehrung der Reaktionsschritte möglich, bei der die Polyole (A21) zunächst mit dem Isocyanatosilan (A1) umgesetzt werden, und die dabei erhaltenen Verbindungen erst anschließend mit dem Di- oder Polyisocyanat (A22) zum fertigen Polymer (A) umgesetzt werden.

Beispiele für gebräuchliche Diisocyanate (A22) sind Hexamethyldiisocyanat (HDI), Isophoron-diisocyanat (IPDI), Diisocyanatonaphthalin (NDI) Diisocyanato-diphenylmethan (MDI), sowohl in Form von rohem oder technischem MDI als auch in Form reiner 4,4' bzw. 2,4' Isomeren oder deren Mischungen sowie Tolyldiisocyanat (TDI) in Form seiner verschiedenen Regioisomere. Beispiele für Polyisocyanate (A22) sind polymeres MDI (p-MDI), Triphenylmethantriisocyanat, Biuret-triisocyanate sowie sämtliche Isocyanurate der oben genannten Diisocyanate. Besonders bevorzugt werden dabei aliphatischen Diisocyanate wie IPDI oder HDI sowie aus diesen Diisocyanaten gebildete Isocyanurate oder Biuretverbindungen.

Als Polyole (A2 oder A21) für die Herstellung der Prepolymere (A) eignen sich besonders aromatische und aliphatische Polyesterpolyole und Polyetherpolyole sowie hydroxylgruppenhaltige Polyacrylate, wie sie in der Literatur
5 vielfach beschrieben sind. Prinzipiell können aber sämtliche polymeren, oligomeren oder auch monomeren Alkohole mit zwei oder mehr OH-Funktionen eingesetzt werden.

Anstelle bzw. neben den OH-funktionellen Prepolymeren (A2) und/oder (A21) können auch sämtliche monomere Alkohole mit einer oder - bevorzugt - mindestens zwei OH-Funktionen bei der Herstellung der Prepolymere (A) eingesetzt werden. Als Beispiele wären hier Verbindungen wie Ethylenglycol, Glycerin, die verschiedenen Propan-, Butan-, Pentan- oder
15 Hexandiolisomeren, die verschiedenen Pentosen und Hexosen sowie deren Derivate oder auch Pentaerythrit zu nennen. Selbstverständlich können auch Mischungen aus verschiedenen polymeren und/oder monomeren Alkoholen als Polyolkomponenten (A2) und/oder (A21) eingesetzt werden.

Des weiteren können neben den OH-funktionellen Polyolen (A2, A21) bei der Herstellung der Prepolymere (A) auch noch polymere oder monomere Amine - bevorzugt mit mindestens 2 NH-Funktionen - verwendet werden. Des weiteren ist auch ein Einsatz von
25 hydroxyalkyl- oder aminoalkylterminierten Polydiorganosiloxanen möglich.

Bei der Herstellung der Prepolymere (A) aus Isocyanatosilanen (A1) und OH-funktionellen Prepolymeren (A2) werden bevorzugt
30 Katalysatoren eingesetzt. Als Katalysatoren sind dabei sämtliche aus der Polyurethanchemie bekannten Verbindungen geeignet, welche die Addition von Alkoholen an Isocyanate katalysieren. Allerdings kann bei der Herstellung der Prepolymere (A) aus Isocyanatosilanen (A1) und OH-funktionellen
35 Prepolymeren (A2) auch ganz auf einen Katalysator verzichtet

werden. Allerdings ist es dann vorteilhaft, die Prepolymerherstellung bei erhöhten Temperaturen durchzuführen, um allzu lange Reaktionszeiten zu vermeiden.

- 5 Bei einem besonders bevorzugten Verfahren werden die Polymere (A) aus Isocyanatosilanen (A1) und OH-funktionellen Prepolymeren (A2) in Gegenwart eines Zinnkatalysators hergestellt. Beispiele für Zinnkatalysatoren sind organische Zinnverbindungen, wie Dibutylzinndilaurat, Dioctylzinndilaurat, 10 Dibutylzinndiacetylacetonat, Dibutylzinndiacetat oder Dibutylzinndioctoat. Bevorzugt wird dabei Dibutylzinndilaurat eingesetzt. Dabei werden bevorzugt äußerst kleine Konzentrationen an Zinnkatalysatoren eingesetzt, so daß der Zinngehalt in den resultierenden Polymeren (A) < 500 ppm, 15 bevorzugt < 100 ppm und besonders bevorzugt < 50 ppm ist.

Dem Einsatz eines Zinnkatalysators bei der Synthese der Polymere (A) liegt die überraschende Entdeckung zugrunde, daß Zinnkatalysatoren die Härtungsreaktion der Polymeren (A) nur 20 sehr schlecht katalysieren. Dieser Befund ist vor allem deshalb so auffällig, da Zinnverbindungen bei herkömmlichen silanterminierten Polymeren mit Silanterminierungen ungleich der allgemeinen Formel (6) besonders leistungsfähige Katalysatoren darstellen. Die Polymere (A) hingegen sind auch 25 noch in der Gegenwart der angegebenen Zinnkatalysatorkonzentrationen hinlänglich reaktionsträge und werden erst durch den Zusatz eines geeigneten basischen Katalysators aktiviert.

- 30 Zur Erzielung einer schnellen Aushärtung der Beschichtungsformulierungen (B) können diese neben den alkoxysilanfunktionellen Prepolymeren (A) auch Katalysatoren (K) enthalten, welche die Kondensationsreaktionen der Alkoxysilangruppen der allgemeinen Formel (6) beschleunigen. 35 Neben den bereits oben beschriebenen Zinnkatalysatoren kommen

hier auch Titanate, z.B. Titan(IV)isopropylat, Eisen(III)-Verbindungen, z.B. Eisen(III)-acetylacetonat, oder auch Amine, insbesondere organische Amine, z.B.

Aminopropyltri(m)ethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-

5 aminopropyltri(m)ethoxysilan, N-

Alkylaminopropyltri(m)ethoxysilane, N,N-

dialkylaminopropyltri(m)ethoxysilane, N,N-

dialkylaminomethyltri(m)ethoxysilane, Triethylamin,

Tributylamin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, Bis-(N,N-

10 dimethylaminoethyl)-ether, N,N-Bis-(N,N-dimethyl-2-aminoethyl)-

methylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Dimethylpiperazine,

Tris-(3-N,N-dimethylaminopropyl)-amin, N,N-Dimethylphenylamin,

N,N-Dimethylenthanolamin, N-Ethylmorpholinin, N-Methyl-

morpholinin, 2,2-Dimorpholinodiethylether etc., eingesetzt

15 werden. Aber auch zahlreiche weitere organische und

anorganische Schwermetallverbindungen sowie organische und

anorganische Lewissäuren oder -basen können hier eingesetzt werden.

20 Selbstverständlich ist es möglich, daß dieselben Katalysatoren, die bereits bei der Synthese des Prepolymers (A) zugegeben worden waren, auch als Härtungskatalysatoren (K) dienen.

Besonders bevorzugte Katalysatoren (K) stellen tertiäre Amine,

25 z.B. die oben aufgeführten tertiären Aminoverbindungen, dar.

Auf Grund der sterischen Hinderung am Stickstoffatom verfügen diese tertiäre Amine über eine moderate katalytische Aktivität, so daß Beschichtungen mit guten Härtungseigenschaften bei gleichzeitig hohen Lagerstabilitäten und guten

30 Verarbeitungseigenschaften resultieren. Über das Ausmaß der sterischen Abschirmung am Stickstoffatom läßt sich dabei die katalytische Wirksamkeit des Katalysators (K) steuern.

Die Katalysatoren (K) werden bevorzugt in Konzentrationen von

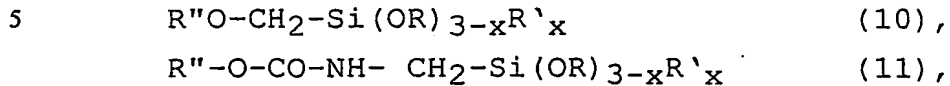
35 0,01-10 Gew.-%, besonders bevorzugt in Konzentrationen von

0,01-1 Gew.-%, bezogen auf die Beschichtungsformulierung (B), eingesetzt. Die verschiedenen Katalysatoren können sowohl in reiner Form als auch als Mischungen verschiedener Katalysatoren eingesetzt werden.

5 Des weiteren können die Beschichtungsformulierungen (B) zur Erzeugung der Beschichtungen auch einen oder mehrere Reaktivverdünner (R) enthalten. Als Reaktivverdünner (R) sind prinzipiell alle niedermolekularen Verbindungen mit einer
10 Viskosität von vorzugsweise höchstens 5 Pas, insbesondere höchstens 1 Pas bei 20°C geeignet, die über reaktive Alkoxysilylgruppen verfügen, über die sie während der Aushärtung der Beschichtung mit in das entstehende dreidimensionale Netzwerk eingebaut werden können. Der
15 Reaktivverdünner (R) kann dabei gegebenenfalls nicht nur zur Erniedrigung der Viskosität dienen, sondern auch zur Verbesserung der Eigenschaften der ausgehärteten Beschichtung. So kann er z.B. auch zu einer nochmaligen Steigerung der Dichte an Alkoxysilylgruppen in der Beschichtungsformulierung (B) und
20 damit zu einer nochmaligen Steigerung der Netzwerkdichte in der ausgehärteten Beschichtung führen. Dies kann gegebenenfalls eine nochmals höhere Härte derselben zur Folge haben. Auch kann der Reaktivverdünner (R) gleichzeitig als Haftvermittler dienen und so die Haftung der Beschichtung auf dem jeweiligen
25 Untergrund verbessern.

Bevorzugte Reaktivverdünner (R) sind die preisgünstigen Alkyltri(m)ethoxysilane, wie Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan sowie Vinyltrimethoxysilan,
30 Vinyltriethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan sowie Tetraethylsilan. Auch Teilhydrolysate dieser Verbindungen können als Reaktivverdünner (R) eingesetzt werden.

Ebenfalls bevorzugt werden Reaktivverdünner (R), die über Alkoxysilanfunktionen der allgemeinen Formel (6) verfügen, z.B. Reaktivverdünner (R) der allgemeinen Formeln (10) oder (11):



wobei R, R', R'' und x die bei der allgemeinen Formel (6) angegebenen Bedeutungen aufweisen.

10

Die Reaktivverdünner (R) können erst bei der Formulierung der Beschichtungsformulierungen (B) oder auch schon während der Synthese der Prepolymere (A) zugesetzt werden.

15 Die Beschichtungsformulierungen (B) können als Bindemittel ausschließlich die Prepolymere (A) und gegebenenfalls einen oder mehrere Reaktivverdünner (R) enthalten. Dabei können auch verschiedene Typen der Prepolymere (A) miteinander gemischt werden, z.B. Prepolymere (A) mit einem Rückgrat auf Basis von
20 Poly(meth-)acrylaten, hergestellt unter Verwendung eines (Meth-)Acrylsilans der allgemeinen Formel (7) mit Prepolymeren (A), die unter Verwendung eines Isocyanatosilans der allgemeinen Formel (9) hergestellt worden sind.

25 Ebenso können die Beschichtungsformulierungen (B) neben den Prepolymeren (A) und gegebenenfalls einem oder mehreren Reaktivverdünnern (B) auch noch weitere Bindemittel (D) ohne Alkoxysilanfunktionen der allgemeinen Formel (6) enthalten. Als Bindemittel (D) kommen dabei sämtliche aus der Lackherstellung
30 bekannten Bindemittel in Betracht, z.B. Bindemittel auf Basis von Polyurethanen, Polyacrylaten oder Melaninharzen sowie auch Bindemittel, die über Alkoxysilangruppen, die nicht der allgemeinen Formel (6) entsprechen, verfügen.

Die Beschichtungsformulierungen (B) können lösungsmittelfrei oder auch lösungsmittelhaltig sein. Als Lösungsmittel kommen dabei sämtliche aus der Lackherstellung bekannten Lösungsmittel und Lösungsmittelmischungen in Betracht. In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung sind die Beschichtungsformulierungen (B) lösungsmittelfrei.

Des weiteren können die Beschichtungsformulierungen (B) auch noch die in Lackformulierungen üblichen Additive und Zusätze enthalten. Zu nennen wären hier u.a. Verlaufshilfsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Haftvermittler, Lichtschutzmittel wie UV-Absorber und/oder Radikalfänger, Thixotropiermittel sowie Feststoffe wie z.B. Füllstoffe oder Nanopartikel. Zur Erzeugung der jeweils gewünschten Eigenschaftsprofile sowohl der Beschichtungsformulierungen (B) als auch der ausgehärteten Beschichtungen sind derartige Zusätze in der Regel unverzichtbar. Ebenso können die Beschichtungsformulierungen (B) selbstverständlich auch Pigmente enthalten.

Die ausgehärteten Beschichtungsformulierungen (B) verfügen über eine hohe Härte, so daß sie sich als kratzfeste Beschichtungen, z.B. als Kraftfahrzeugslackierungen, als kratzfeste Kunststoffbeschichtungen oder auch als kratzfeste Holzbeschichtungen eignen. Auf Grund ihrer moderaten Vernetzungsbedingungen lassen sich die Beschichtungsformulierungen (B) sowohl als OEM als auch als Reparaturlacke verwenden.

Durch den Einsatz von Prepolymeren (A) mit einer geringeren Dichte an Alkoxysilangruppen der allgemeinen Formel (6) lassen sich jedoch auch Beschichtungen erzeugen, die neben einer hohen Härte vor allem über eine hohe Elastizität und eine gute Abriebsbeständigkeit verfügen.

Ein besonderer Vorteil der Beschichtungsformulierungen (B) liegt in der einerseits steuerbaren, andererseits bei Bedarf sehr hohen Reaktivität der Prepolymere (A). So ist es durch die Zugabe geeigneter Härtungskatalysatoren (K) möglich, zu

5 Beschichtungsformulierungen (B) zu gelangen, die bereits bei 50-80 °C oder - besonders bevorzugt - sogar bereits bei Raumtemperatur (20 °C) vollständig aushärten. Durch den Einsatz verschiedener Härtungskatalysatortypen (K) und -konzentrationen kann die jeweilige Härtungsdauer dabei bedarfsgerecht zwischen

10 wenigen Minuten und mehreren Stunden eingestellt werden.

Ein weiterer wichtiger Vorteil der - bei Bedarf - einstellbaren hohen Reaktivitäten der Prepolymere (A) liegt in der Tatsache, daß mit diesen Prepolymeren auch ethoxyvernetzende

15 Beschichtungsformulierungen (B) möglich sind, d.h. Formulierungen, die über Ethoxysilylgruppen (R = Ethyl in der allgemeinen Formel (6)) verfügen. Diese Formulierungen setzen bei ihrer Aushärtung nur Ethanol und kein, bzw. nur geringe Mengen Methanol frei. Derartige ethoxyvernetzende

20 Beschichtungsformulierungen (B) sind ebenfalls bevorzugt.

Die Beschichtungsformulierungen (B) können durch die üblichen Methoden, wie z.B. Spritzen, Tauchen, Fluten, Rakeln oder auch Schleuderverfahren auf das jeweilige Substrat aufgebracht

25 werden.

Alle Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

30

Soweit nicht anders angegeben sind in den folgenden Beispielen alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20°C.

Beispiel 1:**Herstellung von Isocyanatomethyltrimethoxysilan:**

Ausgehend von Chlormethyltrimethoxysilan wurde Methylcarbamato-
5 methyltrimethoxysilan gemäß bekannter Verfahren (US 3,494,951)
synthetisiert.

Dieses wurde in ein Quarz-Pyrolyserohr, das mit Quarzwolle
gefüllt ist, im Argon-Gasstrom eingepumpt. Die Temperatur im
10 Pyrolyserohr betrug zwischen 420 und 470 °C. Das Rohprodukt
wurde am Ende der beheizten Strecke mit Hilfe eines Kühlers
auskondensiert und gesammelt. Die farblose Flüssigkeit wurde
durch Destillation unter reduziertem Druck gereinigt. Über Kopf
ging bei ca. 88-90 °C (82 mbar) das gewünschte Produkt in über
15 99 %-iger Reinheit über, während im Sumpf das nicht umgesetzte
Carbamat reisoliert werden konnte. Dieses wurde der Pyrolyse
direkt wieder zugeführt.

Ausgehend von 56,9 g (273 mmol) Methylcarbamatomethyl-
20 trimethoxysilan wurden so 33,9 g (191 mmol) des gewünschten
Produkts Isocyanatomethyltrimethoxysilan in einer Reinheit >
97 % enthalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 70 % d. Th.

Beispiel 2:

25

**Herstellung der Prepolymere (A) aus einem Polyol und einem
Silan der allgemeinen Formel (9):**

In einem 250 ml Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl und
Heizmöglichkeiten wurden 34,63 g (133,2 mmol) eines
30 Polypropylenglycerins mit der mittleren Molmasse von 260 g/mol
vorgelegt und durch 1-stündiges Erwärmen auf 100 °C im
Membranpumpenvakuum entwässert. Anschließend wurde auf ca. 60
°C abgekühlt und bei dieser Temperatur wurden unter Stickstoff
0,025 g Dibutylzinndilaurat 64,49 g (400 mmol)
35 Isocyanatomethyl-trimethoxysilan zugegeben. Die Temperatur

sollte dabei nicht auf über 85 °C steigen. Nach Beendigung der Zugabe rührte man für weitere 60 min bei 60 °C Temperatur. Bei diesem Vorgehen reagierte nur die Isocyanatfunktion des Isocyanatomethyl-trimethoxysilans mit den OH-Gruppen des Polyols. Die - prinzipiell auch vorstellbare - Reaktion der OH-Funktionen des Polyols mit den Trimethoxysilylgruppen des Isocyanatomethyl-trimethoxysilans konnte - im Rahmen der Meßgenauigkeit (NMR, HPLC-MS) nicht gefunden werden.

- 10 In der resultierenden Prepolymermischung konnten IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachgewiesen werden. Man erhielt eine klare, durchsichtige Mischung aus methoxysilanterminierten Prepolymeren, die eine Viskosität von ca. 2,9 Pas bei 20 °C aufwiesen. Ohne Zusatz eines weiteren
- 15 Katalysators wies diese Mischung an der Luft eine Hautbildungszeit von mehreren Stunden auf, so daß sie problemlos gehandhabt und weiterverarbeitet werden konnte.

Beispiel 3:

20

Herstellung der Prepolymere (A) aus einem Polyol und einem Silan der allgemeinen Formel (9):

- Es wurde so vorgegangen wie in Beispiel 2, jedoch wurden nur 47,27 g (266,7 mmol) Isocyanatomethyl-trimethoxysilan
- 25 zugegeben. Bei dem stöchiometrischen Verhältnis zwischen dem Polypropylenglycerin und dem Isocyanatomethyl-trimethoxysilan konnten im Mittel nur zwei der drei OH-Funktionen des Polyols mit einem Isocyanatomethyl-trimethoxysilans unter Ausbildung einer Harnstoffeinheit reagieren.

30

- In der resultierenden Prepolymermischung konnten IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachgewiesen werden. Man erhielt eine klare, durchsichtige Mischung aus methoxysilanterminierten Prepolymeren, die eine Viskosität von
- 35 ca. 20 Pas bei 20 °C aufwiesen. Ohne Zusatz eines weiteren

Katalysators wies diese Mischung an der Luft eine Hautbildungszeit von mehreren Stunden auf, so daß sie problemlos gehandhabt und weiterverarbeitet werden konnte.

5 **Beispiel 4:**

Herstellung der Prepolymere (A) aus einem OH-terminierten Polyurethan und einem Silan der allgemeinen Formel (9):

In einem 250 ml Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl und
10 Heizmöglichkeiten wurden 30,00 g (115,4 mmol) eines Polypropylenglycerins mit der mittleren Molmasse von 260 g/mol vorgelegt und durch 1-stündiges Erwärmen auf 100 °C im Membranpumpenvakuum entwässert. Anschließend wurde auf ca. 60 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur wurden unter Stickstoff
15 0,03 g Dibutylzinndilaurat und 7,30 g (43,4 mmol) Hexamethylendiisocyanat (HDI) zugegeben. Die Temperatur sollte dabei nicht auf über 80 °C steigen. Nach Beendigung der Zugabe rührte man für weitere 60 min bei 60 °C Temperatur.

20 Diese Mischung wurde bei 60 °C unter Stickstoffatmosphäre zu 45,97 g (259,4 mmol) Isocyanatomethyl-trimethoxysilan gegeben, wobei die Temperatur wiederum bei unter 80 °C bleiben sollte. Anschließend rührte man für 60 min bei 60 °C. Bei diesem Vorgehen reagierte nur die Isocyanatfunktion des
25 Isocyanatomethyl-trimethoxysilans mit den OH-Gruppen des Polyols. Die - prinzipiell auch vorstellbare - Reaktion der OH-Funktionen des Polyols mit den Trimethoxysilylgruppen des Isocyanatomethyl-trimethoxysilans konnte - im Rahmen der Meßgenauigkeit (NMR, HPLC-MS) nicht gefunden werden.

30

In der resultierenden Prepolymermischung konnten IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachgewiesen werden. Man erhielt eine klare, durchsichtige Mischung, die eine Viskosität von ca. 9 Pas bei 20 °C aufwies. Ohne Zusatz
35 eines weiteren Katalysators wies diese Mischung an der Luft

eine Hautbildungszeit von mehreren Stunden auf, so daß sie problemlos problemlos gehandhabt und weiterverarbeitet werden konnte.

5 Beispiel 5:

Herstellung der Prepolymere (A) aus einem OH-terminierten Polyurethan und einem Silan der allgemeinen Formel (9):

Es wurde so vorgegangen wie in Beispiel 4, jedoch wurde im
10 ersten Reaktionsschritt kein HDI eingesetzt, sondern statt dessen wurden 9,65 g (43,4 mmol) Isophoron-diisocyanat (IPDI) zugegeben.

In der resultierenden Prepolymermischung konnten IR-
15 spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachgewiesen werden. Man erhielt eine klare, durchsichtige Mischung, die eine Viskosität von ca. 43Pas bei 20 °C aufwies. Ohne Zusatz eines weiteren Katalysators wies diese Mischung an der Luft
20 eine Hautbildungszeit von mehreren Stunden auf, so daß sie problemlos gehandhabt und weiterverarbeitet werden konnte.

Beispiel 6:

Herstellung von Prepolymere (A) mit Ethoxysilanfunktionen aus
25 **einem OH-terminierten Polyurethan und einem Silan der allgemeinen Formel (9):**

Es wurde so vorgegangen wie in Beispiel 4, jedoch wurde im
zweiten Reaktionsschritt kein Isocyanatomethyl-trimethoxysilan
eingesetzt, sondern statt dessen wurden 56,89 g (259,4 mmol)
30 Isocyanatomethyl-triethoxysilan zugegeben.

In der resultierenden Prepolymermischung konnten IR-
spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachgewiesen
werden. Man erhielt eine klare, durchsichtige Mischung, die
35 eine Viskosität von ca. 30-Pas bei 20-°C-aufwies. Ohne Zusatz

eines weiteren Katalysators wies diese Mischung an der Luft eine Hautbildungszeit von mehreren Stunden auf, so daß sie problemlos gehandhabt und weiterverarbeitet werden konnte.

5 **Vergleichsbeispiel 1:**

Herstellung von nicht erfindungsgemäßen Prepolymeren (A) aus einem Polyol und einem γ -Isocyanatopropylsilan:

Es wurde so vorgegangen wie in Beispiel 2, jedoch wurde dabei
10 kein Isocyanatomethyl-trimethoxysilan eingesetzt, sondern statt dessen wurden 82,11 g (400 mmol) γ -Isocyanatopropyl-trimethoxysilan eingesetzt.

In der resultierenden Prepolymermischung konnten IR-
15 spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachgewiesen werden. Man erhielt eine klare, durchsichtige Mischung, die eine Viskosität von ca. 1,6 Pas bei 20 °C aufwies. Diese Mischung war kaum reaktiv und lies sich problemlos mehrere Stunden an der Luft handhaben.

20

Vergleichsbeispiel 2 (nicht erfindungsgemäß):

Herstellung von Prepolymeren (A) aus einem OH-terminierten Polyurethan und einem γ -Isocyanatopropylsilan:

Es wurde so vorgegangen wie in Beispiel 4, jedoch wurde im 2. Reaktionsschritt dabei kein Isocyanatomethyl-trimethoxysilan eingesetzt, sondern statt dessen wurden 53,25 g (259,4 mmol) γ -Isocyanatopropyl-trimethoxysilan eingesetzt.

In der resultierenden Prepolymermischung konnten IR-
30 spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachgewiesen werden. Man erhielt eine klare, durchsichtige Mischung, die eine Viskosität von ca. 32,32 Pas bei 20 °C aufwies. Diese Mischung war kaum reaktiv und lies sich problemlos mehrere
35 Stunden an der Luft handhaben.

Vergleichsbeispiel 3 (nicht erfindungsgemäß):

Herstellung von Prepolymeren (A) aus einem NCO-terminierten

5 **Polyurethan und einem Aminosilan:**

In einem 250 ml Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl und Heizmöglichkeiten wurden 30 g (70,6 mmol) eines Polypropylenglycols mit einer mittleren Molmasse von 425 g/mol vorgelegt und durch 1-stündiges Erwärmen auf 100 °C im
10 Membranpumpenvakuum entwässert. Anschließend wurde auf ca. 50 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur wurden unter Stickstoff 23,75 g (141,2 mmol) Hexamethyldiisocyanat(HDI) so zugegeben, daß die Temperatur dabei nicht auf über 80 °C stieg. Nach Beendigung der Zugabe wurde für 15 min bei 80 °C gerührt.

15 Man kühlte auf etwa 50 °C ab und gab 5 ml Vinyltrimethoxysilan als Reaktivverdünner hinzu. Danach tropfte man 32,95 g (141,2 mmol) N-Cyclohexylaminomethyl-trimethoxysilan hinzu und rührte anschließend für 60 min bei 80 °C.

20 In der resultierenden Prepolymermischung konnten IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachgewiesen werden. Allerdings lag die Viskosität trotz der Zugabe von Vinyltrimethoxysilan bereits bei >>100 Pas bei 20 °C. Außerdem
25 war die Mischung so hochreaktiv, daß sie sich nicht mehr weiter verarbeiten lies. Beschichtungen ließen sich mit diesem Material nicht herstellen.

Beispiel 6:

30 **Herstellung von Beschichtungen:**

Die in den vorangegangenen Beispielen Prepolymere wurden entsprechend der Angaben in Tabelle 1 gegebenenfalls mit einem Lösungsmittel (2K-Verdünner; Fa. Herberts) oder mit
35 Methyltrimethoxysilan (M-TMO), Vinyltrimethoxysilan (V-TMO) oder

Tetraethoxysilan (TES) verdünnt, gegebenenfalls mit Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether als Härtungskatalysator versetzt. Alle in der Tabelle 1 angegebenen Mengenangaben beziehen sich auf die eingesetzten Gewichtsmengen.

5

Die fertigen Beschichtungsmassen wurden dann mit einem Filmziehgerät "Coatmaster 509 MC" der Firma Erichsen mit einer Naßfilmdicke von 120µm auf Alu-Prüfbleche (Pausch Messtechnik) aufgerakelt. Die dabei erhaltenen Lackschichten wurden
10 entsprechend den Angaben in der Tabelle 1 bei Raumtemperatur oder bei 80 °C getrocknet.

Die Beschichtungen enthaltend Prepolymere (A) aus den Beispielen 2-5 waren dabei ausnahmslos nach 20-30 min
15 vollständig durchgehärtet. Eine entsprechende Auflistung der hergestellten Beschichtungen findet sich in Tabelle 1. Dahingegen wurden aus den Prepolymeren der nicht erfindungsgemäßen Vergleichsbeispiele 1 und 2 - unabhängig von der Trocknungstemperatur und den eingesetzten Katalysatormengen
20 - ausnahmslos nur Beschichtungen erhalten, die auch nach mehreren Tagen noch weich und klebrig waren.

Tabelle 1:

Beschich- tungs- nummer	Prepoly- mer	Reaktiv -ver- dünnern	Lösungs- mittel	Kataly- sator	Härtungs- temperatur
2-80-Kat-RT	Bsp. 2 80 Tl.	V-TMO 20 Tl.	-	0,5 Tl	RTaumtem- peratur
2-68-Kat-Rt	Bsp. 2 68 Tl.	V-TMO 32 Tl.	-	0,5 Tl	Raumtem- peratur
2-80-Kat-80	Bsp. 2 80 Tl.	V-TMO 20 Tl.	-	0,5 Tl	80 °C
2-80L-Kat-Rt	Bsp. 2 80 Tl.	-	2K-Verd. 20 Tl.	0,5 Tl	Raumtem- peratur
3-80-Kat-Rt	Bsp. 3 80 Tl.	V-TMO 20 Tl.	-	0,5 Tl.	60 °C
4-60-Rt	Bsp. 4 60 Tl.	V-TMO 40 Tl.	-	-	Raumtem- peratur
4-60-60	Bsp. 4 60 Tl.	V-TMO 40 Tl.	-	-	60 °C
4-80-Kat-Rt	Bsp. 4 80 Tl.	V-TMO 20 Tl.	-	0,5 Tl.	Raumtem- peratur
4-60-Kat-Rt	Bsp. 4 60 Tl.	V-TMO 40 Tl.	-	0,5 Tl.	Raumtem- peratur
4-60-Kat-60	Bsp. 4 60 Tl.	V-TMO 40 Tl.	-	0,5 Tl.	60 °C
4-60M-Kat-60	Bsp. 4 60 Tl.	M-TMO 40 Tl.	-	0,5 Tl.	60 °C
5-80-Kat-60	Bsp. 5 80 Tl.	V-TMO 20 Tl.	-	0,5 Tl.	60 °C
5-80L-Kat-60	Bsp. 5 80 Tl.	-	2K-Verd. 20 Tl.	0,5 Tl.	60 °C
6-50-Kat-Rt	Bsp. 6 50 Tl	TES 25 Tl.	Ethanol 25 Tl.	0,5 Tl	Raumtem- peratur

Beispiel 7:**Bestimmung der Bleistifthärten der Beschichtungen:**

Die Bleistifthärten der oben beschriebenen Beschichtungen
5 wurden in Anlehnung an die ISO 15184 durchgeführt. Dabei wurde
die Härteprüfung mit einem Scratch Hardness Tester Model 291
der Firma Erichsen durchgeführt. Dabei wurden Bleistifte mit
abgestuften Härtegraden bei einem festen Anstellwinkel und
definierter Last über die Prüfschicht geschoben. Die Filmhärte
10 wurde bestimmt durch die beiden Härtegrade an der Grenze
zwischen Schreib- und Eindringeffekt.

Es wird in die folgenden Härtegrade unterteilt:

6B-5B-4B-3B-2B-B-HB-F-H-2H-3H-4H-5H-6H-7H-8H-9H

15 weicher härter

Dabei wurden die entsprechenden Messungen sowohl mit
Beschichtungen im Alter von 1 Tag als auch mit Beschichtungen
im Alter von 2 Wochen durchgeführt. Die dabei erhaltenen Werte
20 sind in der Tabelle 2 aufgelistet. In Beschichtungen mit einem
Alter von über 2 Wochen konnten keine Veränderungen mehr
nachgewiesen werden.

Beispiel 8:

25

Bestimmung der Lackhaftung auf Aluminium:

Die Haftung der erfindungsgemäßen Beschichtungen auf Aluminium
und Stahl wurden in Anlehnung an die DIN 53151 durchgeführt.

30 Die Haftungsprüfung wurde durchgeführt mit einem Cross Hatch
Cutter Model 295 mit 1mm Schneidenabstand der Firma Erichsen.
Mit dem Gitterschnitt-Prüfer wurden 2 auf den Untergrund
durchgehende Schnitte im rechten Winkel zueinander ausgeführt,
so dass ein Gitter entstand. Mit einer Handbürste wurde in
35 diagonalen Richtung je 5 mal hin und her gebürstet oder lose

Teile mit Klebeband entfernt. Die bearbeitete Stelle wurde mit einer Lupe beurteilt.

Der Haftungsgrad wurde durch Vergleich nach verschiedenen Kennwerten eingestuft:

- 5 5B - Die Schnitttränder sind vollkommen glatt, kein Teilstück des Lackes ist abgeplatzt.
- 4B - An den Schnittpunkten der Gitterlinien sind kleine Splitter des Lackes abgeplatzt. Ca. 5%
- 10 3B - Der Lack ist längs der Schnitttränder und/oder an den Schnittpunkten der Gitterlinien abgeplatzt. Ca. 5 - 15%
- 2B - Der Lack ist längs der Schnitttränder teilweise ganz oder in breiten Streifen abgeplatzt. Ca. 15 - 35%
- 1B - Der Lack ist längs der Schnitttränder teilweise ganz oder
15 in breiten Streifen abgeplatzt. Ca. 35 - 65%

Dabei wurden die entsprechenden Messungen sowohl mit Beschichtungen im Alter von 1 Tag als auch mit Beschichtungen im Alter von 2 Wochen durchgeführt. Die dabei erhaltenen Werte
20 sind in der Tabelle 2 aufgelistet. In Beschichtungen mit einem Alter von über 2 Wochen konnten keine Veränderungen mehr nachgewiesen werden.

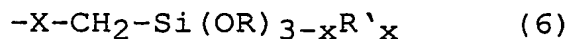
Tabelle 2:

Beschichtungs- nummer	Bleistift- härte nach 1 Tag	Bleistift- härte nach 14 Tagen	Haftungs- grad nach 1 Tag	Haftungs- grad nach 14 Tagen
2-80-Kat-RT	3H	5H	5B	5B
2-68-Kat-Rt	3H	4H	5B	5B
2-80-Kat-80	4H	5H	5B	5B
2-80L-Kat-Rt	3H	3H	4B	4B
3-80-Kat-60	3H	3H	5B	5B
4-60-Rt	B	H	5B	5B
4-60-60	F	H	5B	5B
4-80-Kat-Rt	2H	3H	5B	5B
4-60-Kat-Rt	2H	4H	5B	5B
4-60-Kat-60	3H	4H	5B	5B
4-60M-Kat-60	3H	3H	5B	5B
5-80-Kat-60	3H	4H	5B	5B
5-80L-Kat-60	3H	3H	5B	5B
6-50-Kat-Rt	3H	4H	5B	5B

5 Zum Vergleich wurden auch die Bleistifthärten von mehreren
 kommerziell verfügbaren Decklacken vermessen. Bei herkömmlichen
 Polyurethan-OEM-Lacken - hergestellt bei Einbrenntemperaturen
 von 130-150 °C wurden dabei Bleistifthärten zwischen HB und H
 gefunden. Bei herkömmlichen Reparaturlacken - hergestellt bei
 10 Trocknungstemperaturen von 80 °C - wurden Bleistifthärten
 zwischen B und HB gefunden.

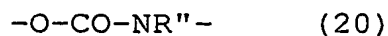
Patentansprüche:

1. Beschichtungsformulierungen (B), die zu Beschichtungen mit einer Bleistifthärte nach ISO 15184 von mindestens HB aushärtbar sind, welche Prepolymere (A) enthalten, welche über Alkoxysilanfunktionen der allgemeinen Formel (6)



verfügen, in der

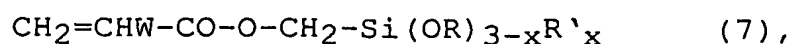
- R** Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest mit jeweils 1 bis 6 C-Atomen, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel- oder NR"-Gruppen unterbrochen sein kann,
- R'** Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Arylalkylrest mit jeweils 1 bis 12 C-Atomen, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel- oder NR"-Gruppen unterbrochen sein kann,
- R"** Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aminoalkyl oder Aspartatsäureesterrest,
- X** Sauerstoff, Schwefel oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (20) und

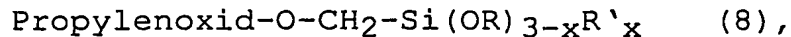


x 0 oder 1 bedeuten.

2. Beschichtungsformulierungen (B) nach Anspruch 1, bei denen die Gruppe **R** ein Methyl- oder Ethylrest ist.

3. Beschichtungsformulierungen (B) nach Anspruch 1 oder 2, bei denen die silanfunktionellen Prepolymere (A) unter Einsatz von Silanen der allgemeinen Formeln (7) und (8)





hergestellt werden, wobei W für eine CH₃-Gruppe oder Wasserstoff steht und R, R' und x die bei der allgemeinen Formel (6) gemäß Anspruch 1 beschriebenen Bedeutungen aufweisen.

4. Beschichtungsformulierungen (B) nach Anspruch 1 oder 2, bei denen die silanfunktionellen Prepolymere (A) unter Einsatz von Silanen (A1) der allgemeinen Formel (9)



hergestellt werden, wobei R, R' und x die bei der allgemeinen Formel (6) gemäß Anspruch 1 beschriebenen Bedeutungen aufweisen.

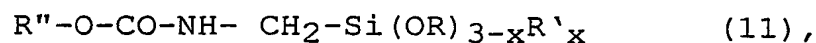
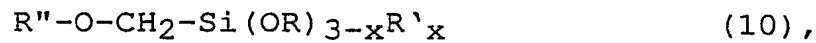
5. Beschichtungsformulierungen (B) nach Anspruch 1 bis 4, welche zur Erzielung einer schnellen Aushärtung der Prepolymeren (A) Katalysatoren (K) enthalten.

6. Beschichtungsformulierungen (B) nach Anspruch 5, bei denen die Katalysatoren (K) ausgewählt werden aus Zinnkatalysatoren und tertiären Aminen.

7. Beschichtungsformulierungen (B) nach Anspruch 1 bis 6, welche als Reaktivverdünner (R) niedermolekulare Verbindungen mit einer Viskosität von höchstens 5 Pas, bei 20°C enthalten, die über reaktive Alkoxysilylgruppen verfügen, über die sie während der Aushärtung der Beschichtung mit in das entstehende dreidimensionale Netzwerk eingebaut werden können.

8. Beschichtungsformulierungen (B) nach Anspruch 7, bei denen die Reaktivverdünner (R) ausgewählt werden aus

Alkyltrimethoxysilanen, Alkyltriethoxysilanen,
Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan,
Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan,
Tetraethoxysilan, Teilhydrolysate dieser Verbindungen und
5 Verbindungen der allgemeinen Formeln (10) oder (11)



10 wobei R, R', R'' und x die bei der allgemeinen Formel (6)
gemäß Anspruch 1 beschriebenen Bedeutungen aufweisen.

9. Beschichtungsformulierungen (B) nach Anspruch 1 bis 8,
welche zusätzlich Bindemittel (D) ohne
15 Alkoxysilanfunktionen der allgemeinen Formel (6) enthalten.
10. Beschichtungsformulierungen (B) nach Anspruch 1 bis 9,
welche lösungsmittelfrei sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/EP 03/08784

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/83 C09D183/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 025 049 A (TAKARADA MITSUHIRO ET AL) 18 June 1991 (1991-06-18) column 3, line 34 -column 4, line 4; table 2	1-3
X	US 2001/036554 A1 (JIN DAN L ET AL) 1 November 2001 (2001-11-01) paragraphs '0055!', '0056!', '0061!	1-3
A	DE 21 55 258 A (BAYER AG) 10 May 1973 (1973-05-10) cited in the application the whole document	1-10
A	EP 1 123 951 A (DU PONT) 16 August 2001 (2001-08-16) cited in the application the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 October 2003

Date of mailing of the international search report

27/10/2003

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Buestrich, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/08784

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5025049	A	18-06-1991	JP	2108646 C	21-11-1996
			JP	3006282 A	11-01-1991
			JP	8016211 B	21-02-1996
US 2001036554	A1	01-11-2001	US	6451420 B1	17-09-2002
			US	2002127330 A1	12-09-2002
			CA	2330271 A1	17-09-2001
			EP	1136520 A2	26-09-2001
DE 2155258	A	10-05-1973	DE	2155258 A1	10-05-1973
			BE	790976 A1	07-05-1973
			ES	408251 A1	16-11-1975
			FR	2158561 A1	15-06-1973
			GB	1382090 A	29-01-1975
			IT	975628 B	10-08-1974
			JP	48055292 A	03-08-1973
			NL	7214916 A	08-05-1973
			US	3895043 A	15-07-1975
EP 1123951	A	16-08-2001	US	6080816 A	27-06-2000
			EP	1123951 A2	16-08-2001
			EP	1123952 A2	16-08-2001
			AU	742662 B2	10-01-2002
			AU	1397699 A	31-05-1999
			BR	9814011 A	26-09-2000
			CA	2308313 A1	20-05-1999
			CN	1278851 T	03-01-2001
			EP	1029012 A2	23-08-2000
			JP	2001522925 T	20-11-2001
			WO	9924517 A2	20-05-1999

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08784

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/83 C09D183/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 025 049 A (TAKARADA MITSUHIRO ET AL) 18. Juni 1991 (1991-06-18) Spalte 3, Zeile 34 - Spalte 4, Zeile 4; Tabelle 2	1-3
X	US 2001/036554 A1 (JIN DAN L ET AL) 1. November 2001 (2001-11-01) Absätze '0055!', '0056!', '0061!'	1-3
A	DE 21 55 258 A (BAYER AG) 10. Mai 1973 (1973-05-10) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10
A	EP 1 123 951 A (DU PONT) 16. August 2001 (2001-08-16) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

17. Oktober 2003

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

27/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Buestrich, R

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 03/08784

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5025049	A	18-06-1991	JP 2108646 C 21-11-1996
		JP 3006282 A 11-01-1991	
		JP 8016211 B 21-02-1996	
US 2001036554	A1	01-11-2001	US 6451420 B1 17-09-2002
		US 2002127330 A1 12-09-2002	
		CA 2330271 A1 17-09-2001	
		EP 1136520 A2 26-09-2001	
DE 2155258	A	10-05-1973	DE 2155258 A1 10-05-1973
		BE 790976 A1 07-05-1973	
		ES 408251 A1 16-11-1975	
		FR 2158561 A1 15-06-1973	
		GB 1382090 A 29-01-1975	
		IT 975628 B 10-08-1974	
		JP 48055292 A 03-08-1973	
		NL 7214916 A 08-05-1973	
		US 3895043 A 15-07-1975	
EP 1123951	A	16-08-2001	US 6080816 A 27-06-2000
		EP 1123951 A2 16-08-2001	
		EP 1123952 A2 16-08-2001	
		AU 742662 B2 10-01-2002	
		AU 1397699 A 31-05-1999	
		BR 9814011 A 26-09-2000	
		CA 2308313 A1 20-05-1999	
		CN 1278851 T 03-01-2001	
		EP 1029012 A2 23-08-2000	
		JP 2001522925 T 20-11-2001	
		WO 9924517 A2 20-05-1999	